

A<sup>4</sup> MB63 -CN

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 29/06

B01J 37/02

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98806200.3

[43]公开日 2000年7月19日

[11]公开号 CN 1260735A

[22]申请日 1998.4.22 [21]申请号 98806200.3

[30]优先权

[32]1997.5.7 [33]US[31]08/852,458

[86]国际申请 PCT/US98/07764 1998.4.22

[87]国际公布 WO98/50151 英 1998.11.12

[85]进入国家阶段日期 1999.12.14

[71]申请人 恩格尔哈德公司

地址 美国新泽西

[72]发明人 M·德巴 Y·K·刘

J·C·德特林格

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

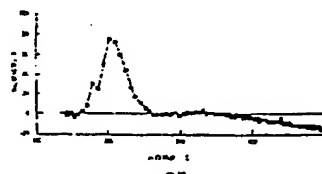
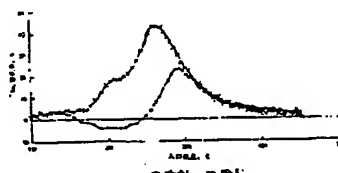
代理人 孙 爱

权利要求书 5 页 说明书 23 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 四元柴油尾气催化剂和应用方法

[57]摘要

本发明涉及一种用于处理柴油尾气的组合物及其结构,和该组合物的应用方法,包括一种含负载于载体的贵金属、不存在贵金属的第一沸石组分和包括沸石与贵金属的第二沸石组分以及非催化性含孔沸石的催化剂。



ISSN 1008-4274

# 说明书

## 四元柴油尾气催化剂和应用方法

### 发明背景

#### 发明领域

本发明涉及一种催化剂组合物，以及在诸如柴油发动机尾气流类气流排放入大气之前，使用该组合物对其处理，将可氧化组分如烃和一氧化碳氧化、还原尾气中的氮氧化物并减少挥发性有机物和有机物颗粒及其它污染物的方法。

#### 相关技术描述

柴油发动机尾气是一些非均相物质，不仅含有气态污染物如氮氧化物（“NO<sub>x</sub>”）、一氧化碳（“CO”）和未燃烧的烃（“HC”），还含有包括干燥含碳固体和可溶性有机物两部分的烟灰颗粒。可溶性有机物部分有时又称作挥发性有机物部分（“VOF”），也是本文所要使用的术语。在柴油尾气中，VOF 以蒸气或气溶胶（液态冷凝物小液滴）形式存在，取决于柴油发动机尾气的温度。

氧化催化剂包括分散于耐高温金属氧化物载体上的铂族金属，它们在处理柴油发动机尾气方面的应用是人们所熟知的，通过对污染物催化氧化反应使 HC 和 CO 气态污染物及颗粒物即 VOF 转化为二氧化碳和水。在处理柴油发动机尾气的过程中面临的一个问题是柴油燃料中存在硫，燃烧时硫形成二氧化硫，氧化催化剂会催化 SO<sub>2</sub> 转化为 SO<sub>3</sub>（硫酸根），其后形成可冷凝的硫化合物，如冷凝时形成硫酸，从而增加了颗粒物的量。硫酸根还可与活性氧化铝载体反应形成硫酸铝，使含活性氧化铝催化剂失活，参见美国专利 4,171,289 的公开内容。早期为解决硫酸化问题所做的努力包括在载体涂层中掺入大量抗硫酸物如氧化钒，或是使用抗硫载体材料如 α-氧化铝、氧化硅和二氧化钛。

早期的技术表明已了解使用沸石包括掺杂金属的沸石（即催化活化）来

处理柴油发动机尾气。例如，美国专利 4,929,581 公开了一种柴油发动机尾气过滤器，尾气被强制流过催化剂壁层，将烟灰颗粒过滤掉。催化剂包括掺杂铂族金属的沸石，被分散于过滤器器壁上，将烟灰催化氧化，使过滤器不被堵塞。

EPO 92/102161. 4 公开一种通过酸性沸石催化剂途径降低柴油发动机尾气中颗粒物含量和尺寸的催化剂。据称该催化剂具有裂化长链芳烃的性能。沸石包括八面沸石、Pentasil 和丝光沸石。另外，八面沸石和丝光沸石可脱铝化。据称沸石含有一或多种过渡金属元素，包括铜、镍、钴、铁、铬、锰和/或钒。

日本专利申请号 S63-95026 (公告号 H1-266854, 1989 年 10 月 24 日) 公开一种清洁尾气的催化剂。该催化剂由经铜离子交换并负载于耐高温载体上的沸石构成。离子交换中心在沸石超笼的表面且氧原子对铜离子的配位点为平面四方配位。

1989 年 Iwamoto 于《Petrotech》12 期 888-893 页发表的“氮氧化物的催化分解”一文涉及减少氮氧化物及柴油尾气中的各种排放物。该文述及经铜离子交换的 ZSM-5 沸石或丝光沸石或八面沸石的应用。美国专利 4,934,142 公开一种尾气排放控制设备，包括装在发动机排气系统用来收集尾气中所含颗粒物的第一过滤器。第二过滤器装在第一过滤器的下游，用来吸附有臭味的组分。第二过滤器通过负载于沸石的铜的铜离子的离子交换形成。

EPO 申请号 0 508 513 A1 公开一种处理柴油发动机尾气的方法，以减少核心为含碳物的颗粒物和沉积于含碳物中的可冷凝烃的排放。尾气中的可冷凝烃与酸性中心留有可释放氢离子的催化活性固体酸性材料接触。固体酸性材料最好是有 (H) 阳离子的 Y 型沸石，或是水解多价阳离子如镧 (LaY 型沸石)、铈 (CeY 型沸石) 和钙 (CaY 型沸石) 的 Y 型沸石且负载于整块陶瓷或金属上。

题为“改进的含沸石氧化催化剂及应用方法”的 W094/01926 公开了用于处理含挥发性有机物成分的柴油发动机尾气流体的催化剂组合物。该催化剂组合物包括分散有催化材料涂层的耐高温载体，催化材料包括有

效催化量的二氧化铈，其 BET 表面积至少约为  $10\text{m}^2/\text{g}$ ，和有效催化量的沸石。采用二氧化铈和氧化铝作为铂族金属载体形成二元尾气催化剂也是本领域所熟知的。沸石可用铂族金属掺杂。在该组合物中，所用沸石同时起到催化 VOF 氧化和将较大 VOF 分子裂化并在较低温度操作时将气相烃捕集在沸石孔穴内的作用。捕集的气相烃能与催化活性阳离子充分接触，有利于烃的氧化。

题为“改进的柴油发动机尾气催化剂及应用方法”的 WO 97/00119 公开了一种用于处理柴油发动机尾气流体的催化剂组合物，包括负载于载体的有效催化量的至少一种铂族金属，载体中至少存在一种催化活性控制化合物，可选自含钒、金、银、铁化合物类及其组合。该组合物另外包括热稳定性二氧化铈和非催化沸石。沸石的用途是在低于催化温度时吸附和捕集气态烃。沸石本身不对柴油发动机尾流体的任何组分催化。沸石为非催化性且不掺杂诸如铂、铁等催化物质。优选的沸石为  $\beta$ -沸石。

题为“用作柴油氧化催化剂烃阱的碱性沸石”的 WO 96/15992 公开了包括基本选自中性和碱性沸石的至少一种沸石的组合物。该沸石可负载于负载基体，如一种由耐高温金属材料或金属材料制成的蜂窝状负载基体上。该组合物进一步包括氧化催化组分，如至少一种铂族金属。该组合物特别适合用于处理含烃气流，具体适用的气流包括含烃的柴油发动机尾气流。沸石起低温下吸附烃的作用。随着尾气温度的升高，烃在高释放温度范围，一般在  $175^\circ\text{C}$  以上且更典型在  $200^\circ\text{C}$  以上时从沸石组合物中释放出来。然后，释放出的烃被氧化。

WO 96/40419 涉及一种处理柴油发动机尾气，脱除一氧化碳、烃和氮氧化物并最少量生成三氧化硫的组合物和方法，该方法包括将所述气体在转化条件下与基本由负载于双组分载体的高活性贵金属构成的有效量的催化剂接触，所述双组分载体的大部分为至少一种适当沸石，少部分为无机耐高温氧化物，并在贯穿整块载体的流道上形成清洗涂层。

其它有关脱除气态组合物中的烃和一氧化碳方法的已公开资料包括美国专利 5,234,876、5,248,643、5,284,638、5,292,991 和 5,244,852。另外使人感兴趣的有关组合物中使用沸石来处理柴油发动机尾气的资料